

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331391

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 04-144450

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 04.06.1992

(72)Inventor : ISHIBASHI OSAMU
TSUKAHARA MICHIO
SHIMIZU JUNKO

(54) WATER-BASE RECORDING INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve pigment dispersion and storage stabilities by limiting the amount of sodium and potassium contained in an ink.

CONSTITUTION: An anionic or a nonionic surfactant, a dispersant such as a polymeric dispersant and 1 to 30wt.% pigment having a particle size of 25 μ m, or less, optionally together with a water-soluble resin, a mildewcide, a rust preventive, a defoaming agent, a viscosity modifier, a penetrant, a pH regulator, a nozzle drying inhibitor, etc., are added to water or a mixture of water and a water-soluble organic solvent, and dispersed or dissolved. Then, the mixture is filtered, and the amount of sodium and potassium contained in the resultant ink is limited to 5000ppm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3178084

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331391

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 11/00

識別記号
P S Z

庁内整理番号
7415-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-144450
(22)出願日 平成4年(1992)6月4日

(71)出願人 000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(72)発明者 石橋 修
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー
エプソン株式会社内
(72)発明者 塚原 道也
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー
エプソン株式会社内
(72)発明者 清水 純子
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー
エプソン株式会社内
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性記録用インク

(57)【要約】

【目的】着色剤である顔料の分散安定性及び保存安定性に優れた水性記録インクを提供すること。

【構成】少なくとも水と顔料を含むインクにおいて、インク中に含まれるナトリウム及びカリウムの量が500ppm以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水と顔料を含むインクにおいて、インク中に含まれるナトリウムの量が500ppm以下であることを特徴とする水性記録用インク。

【請求項2】 少なくとも水と顔料を含むインクにおいて、インク中に含まれるカリウムの量が500ppm以下であることを特徴とする水性記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液体インクを用いて記録を行うインクジェットプリンタに供する水性記録インクに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のインクジェット記録用インクは水及び有機溶剤、ワックス等に着色剤として染料を溶解させたものが主なものであったが、その記録物は染料の特性上、耐光性、耐水性に乏しいものであった。それを解決するために、着色剤としてカーボンブラック、アニリンブラック等の顔料を用いたインクが考案され、特開昭61-283875号公報、特開昭64-6074号公報、特開平1-31881号公報等に示されている。

【0003】 インクジェット用記録インクには、微細な吐出ノズルを粗大粒子等によって目詰まりさせないこと、製造中また保存中にインク物性の変化及び固形分の析出がないこと等の課題がある。特に顔料を着色剤とするインクは、水性媒体中に顔料微粒子が分散されている分散系であるため、インク中に含まれる粗大粒子は微小なごみ等の他に、分散している顔料粒子が保存過程に凝集してできる顔料大粒子があり、完全な溶液である染料インクと比較すると粗大粒子が生成しやすい。このため製造工程中に濾過や遠心分離を行うことによって、ノズルの目詰まりや固形分析出の原因となるインク中の粗大粒子を除去する方法が、特開昭64-48875号や特開平2-255875号に記載されている。また、小さな粒子が分散系内で比較的安定であることを利用して、インク中の顔料粒子の粒径を一定以下に制限することにより吐出安定性、保存安定性を向上させる方法が特開平1-204979号に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような方法で調製したインク中には、濾過等で除去可能な粗大粒子の他に水溶性の不純物が溶解しており、これらの不純物は上記の方法では除去できない。不純物の存在によって分散系の安定性は低下し、顔料粒子は時間の経過につれて凝集を起こしやすく、粗大粒子の生成が早く起こりやすいという問題を有していた。

【0005】 また、インクに熱エネルギーを付与してインクを蒸発させ、その際に生じる圧力でインク滴を飛翔させる記録方法においては、加熱によってインク中の不純物が固化して析出し、ノズルに堆積して目詰まりを

生じる。このためインク中の不純物を除去して目詰まりを防止することが必要である。

【0006】 本発明はこのような問題点を解決するものであり、その目的とするところは、顔料の分散安定性及び保存安定性に優れた水性記録インクを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のインクジェット用水性記録インクは、少なくとも水と顔料を含むインクにおいて、インク中に含まれるナトリウム、およびカリウムの量がそれぞれ500ppm以下であることを特徴とする。

【0008】 インク中の顔料粒子の凝集を防止するには、単にインク調製時に粗大粒子を除去して顔料粒子の粒径を小さくするだけでなく、保存過程における顔料粒子の凝集現象を抑制するためにインク中の水溶性不純物を除去しなくてはならない。

【0009】 分散系に悪影響をもたらす不純物の特定とその除去方法を検討した結果、特にナトリウム、及びカリウムが一定以上含まれていると顔料粒子の分散安定性が劣化することがわかった。これらの物質は水中ではイオンとして存在するが、顔料粒子も水中で電荷を帯びているため、イオンが粒子表面に吸着して表面電荷を中和し、顔料粒子同士の静電気反発力を弱めて粒子の凝集が起こる。このため、これらの物質を一定濃度以下に低減することによって粗大粒子の生成を抑制できる。

【0010】 (発明の具体的説明) 本発明の水性記録インクの製造方法は、少なくとも水と顔料を含むインクを金属製フィルターを用いて加圧濾過することによって、水性記録インクを製造する。

【0011】 使用する顔料は特に限定されたものではなく、主溶媒である水との親和性が良いものであれば使用でき、例えば、モノクロ用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、または、銅、鉄等の金属単体、オルトニトロアニリンブラック等が使用できる。更にカラー用としては、ファーストイエロー10G、ジスアゾエローAAMX、ジスアゾエローAAOT、ジスアゾエローAAOA、黄色酸化鉄、ジスアゾエローHR、オルトニトロアニリンオレンジ、ジニトロアニリンオレンジ、バルカンオレンジ、トルイジンレッド、塩素化パラレッド、ブリリアントファーストスカーレット、ナフトールレッド23、ピラゾロンレッド、バリウムレッド2B、カルシウムレッド2B、ストロンチウムレッド2B、マンガンレッド2B、バリウムリソームレッド、ピグメントスカーレット3Bレーキ、レーキボルドー10B、アンソシン3Bレーキ、アンソシン5Bレーキ、ローダミン6Gレーキ、エオシンレーキ、ペンガラ、ファフトールレッドFCR、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレ

ッド、ベーシックブルー5Bレーキ、ベーシックブルー6Gレーキ、ファストスカイブルー、アルカリブルーRトナー、ピーコックブルーレーキ、紺青、群青、レフレックスブルー2G、レフレックスブルーR、ブリリアントグリーンレーキ、ダイヤモンドグリーンチオフラビンレーキ、フタロシアニングリーンG、グリーンゴールド、フタロシアニングリーンY、酸化鉄粉、さびこ、亜鉛華、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、硫酸バリウム、アルミナホワイト、アルミニウム粉、ブロンズ粉、昼光けい光顔料、パール顔料、ナフトールカーミンFB、ナフトールレッドM、パーマネントカーミンFB、ファストエロG、ジスアゾエローAAA、ジスアゾオレンジPMP、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサンバイオレッド、ビクトリアピュアブルー、アルカリブルーGトナー等、その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等が使用できる。その添加量は、1~30重量%が好ましいが、さらには3~12重量%が好ましい。粒径は25 μ m以下の顔料を用いるが、さらには1 μ m以下の粒子からなる顔料を用いることが好ましい。

【0012】顔料の分散方法としては、従来から用いられている顔料微細分散法、例えばボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。ただしビーズ等のメディアを使用する分散方法の場合、メディアからの不純物の混入が考えられるので、メディアの洗浄や、有害不純物を析出しないメディアを使用するなどの対策を行うことが必要である。

【0013】顔料の分散をより良好に行うために、分散剤を添加することが好ましい。分散剤として、通常アニオン系、ノニオン系界面活性剤、または高分子分散剤等を使用したものでも、ソープフリーでも構わない。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等、及びこれらの塩、アクリル酸エステル類、スチレンまたはその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等のエチレン性不飽和単量体等を単独、また2種類以上を混合及び重合させて用いることが出来る。

【0014】インクを紙上に定着させるために水溶性樹脂を添加することが好ましい。水溶性樹脂としては、例えばゼラチン、カゼイン等のタンパク質、アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン

成 分

カーボンブラック (MA-100)
分散剤 (ポリアクリル酸カリウム塩)
ポリビニルピロリドン

酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホリマリン縮合物のナトリウム塩、ポリリン酸等の陰イオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の非イオン性高分子等のうち1種または2種類以上を混合して用いることができる。

【0015】また、水または水と水溶性有機溶剤を前記インクに添加することができる。水はイオンその他の不純物を除いた超純水を用いることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類が挙げられる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、水を主成分とした媒体中に水不溶性ポリマーを分散させた分散液、例えばアクリル酸エステル系、メタクリル酸エステル系、スチレン系、スチレン-アクリル共重合体、オレフィン系及びアミノ基、アミド基、カルボキシ基、水酸基等の親水性官能基を有するモノマー等の単独重合または共重合樹脂エマルジョン、マイクロエマルジョン、内部3次元架橋した有機微粒子、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス等の天然・合成ワックスエマルジョン、ラテックス、コロイド溶液、懸濁液等を前記インクに添加することができる。

【0016】その他、必要に応じて防カビ剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、浸透剤、pH調整剤、ノズル乾燥防止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加することができる。

【0017】また、顔料分散後の粗大粒子、ゴミ、混雑物を除去するために、フィルターを用いて加圧または減圧濾過処理を一回以上の工程で行うか、あるいは遠心分離機を用いて遠心分離処理を単独、もしくは濾過処理と組み合わせて行うのが好ましい。

【0018】

【実施例】以下実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】(実施例1)

組成比

5
0.05
5 (溶解度15%以上)

5

グリセリン

エタノール

超純水

ここで用いたMA-100は三菱化成工業製カーボンブラック、また水溶性樹脂として用いているポリビニルピロリドンは、東京化成製のグレード名K-30（平均分子量約40,000）である。

【0020】インクの製造は以下の手順で行ったがこれに限定されるものではない。まずカーボンブラックを洗浄するため、超純水中で攪拌し濾過する。これを3-5回行う。次に洗浄したカーボンブラックと分散剤を超純水中にてペイントシェイカーを用いて30分以上攪拌混合し、粒径が約1μm以下になったことを顕微鏡観察により確認し、そこへポリビニルピロリドンを添加し更に30分混合攪拌し完全に溶解させる。その分散液にグリセリンとエタノールを添加して5分攪拌し、孔径5μm、フィルター直径47mmのステンレス製メッシュフィルターにて加圧圧力1Kg/cm²で加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、平均粒径0.15μm、pH6の水溶性記録用インクを得た。また孔径の大きいフィルターで前濾過を行うのは、粗大粒子の捕集効率を高くするために好ましい。

【0021】なお、インクを収容する容器内壁からの不純物混入を防ぐため、容器内に超純水を満たして超音波洗浄を行った。

【0022】こうして得られたインク組成物について、光散乱方式粒度分布計（ELS-800大塚電子登録商標）により重量平均粒径と電位を、B形粘度計（東洋計器登録商標）1号ロータを用いて20℃における粘度を、HLV-ST形表面張力計（協和界面科学登録商標）を用いて25℃における表面張力を測定した。また、20℃におけるインク中のナトリウムおよびカリウムイオン濃度は、偏光ゼーマン原子吸光分光光度計Z-7000（日立製作所製）を用いて測定した。

【0023】また吐出ノズル径50μm、圧電素子駆動電圧120V、駆動周波数2kHz、解像度360ドット/インチの試作9ノズルインクジェット評価機を用いて、12時間常温での連続印字中のドット抜けの有無を調査する連続吐出安定性評価を行った。

【0024】さらにガラス製サンプル瓶密閉中における環境温度70℃、湿度85%30日間でのカーボンブラ

6

5

5

79.95

ック粒子の粒径変化を400倍透過顕微鏡で観察する保存安定性評価を行った。

【0025】ドット抜けについては、評価結果を次のように分類した。

【0026】

12時間以内にドット抜け10回以内発生・◎

6時間以内にドット抜け10回以内発生・・○

1時間以内にドット抜け10回以上発生・・×

さらに保存安定性に関しては、評価結果を下記のように分類した。

【0027】

30日で粒径に変化無し・・・・・◎

30日で若干粒径変化が観察された・・・・△

30日で明らかに粒径が大きくなった・・・×

以下の実施例は上記とほぼ同様な手順にて行った。

【0028】（実施例2）実施例1のカーボンブラックをフクロシアニブルー（BASF製）に替えた以外は、実施例1と同様に作製した。

【0029】（実施例3）実施例1のカーボンブラックをバリオゲンレッド（BASF製）に替えた以外は、実施例1と同様に作製した。

【0030】（実施例4）実施例1の分散剤をポリアクリル酸ナトリウム塩に替えた以外は、実施例1と同様に作製した。

【0031】（比較例1）実施例1の組成中の超純水に替えて、通常の水道水を用い、インク容器の洗浄を行わなかった以外は、実施例1と同様に作製した。

【0032】（比較例2）実施例1の組成に加えて表面張力調整剤としてソルビン酸カリウムを0.05添加し、その分超純水を減少させた。

【0033】（比較例3）実施例1の組成に加えて防腐剤としてアジ化ナトリウムを0.05添加し、その分超純水を減少させた。

【0034】以上の実施例、比較例の評価結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

	粘 度	表 面 張 力	K 濃 度	Na 濃 度	ゼ 電 位	トット抜	保 存 安 定
	(cP)	(mN/m)	(ppm)	(ppm)	(mV)	け 試 験	性 試 験
実 施 例 1	4.7	55.2	470	1.8	-57.2	◎	◎
実 施 例 2	4.2	49.6	380	2.2	-62.3	○	◎
実 施 例 3	4.3	51.3	300	3.5	-52.6	◎	◎
実 施 例 4	4.5	49.3	2.6	400	-85.1	◎	◎
比 較 例 1	4.2	48.7	730	220	-35.7	○	△
比 較 例 2	2.9	31.3	970	5.2	-31.5	×	×
比 較 例 3	3.9	45.2	3.4	830	-37.4	×	×

【0036】実施例1-4の組成で作製したものは、インク中に含まれるリチウム、ナトリウム、およびカリウムの量がいずれも500ppm以下であり、顔料粒子の表面電位であるゼ電位の絶対値が高い。そのため粒子同士の静電反発力が大きく、顔料粒子の分散安定性に優れており、インクの吐出安定性や保存安定性が良好であることがわかる。

【0037】それに対して、リチウム、ナトリウムおよびカリウムを500ppm以上含むインクは、500ppm以下のインクと比較するとゼ電位が小さく、保存過程において顔料粒子の凝集が早く発生し、その結果インクの吐出安定性や保存安定性が悪化する。したがって、インク添加剤としてアルカリ金属塩を用いる場合は、濃度に注意する必要がある。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、少なくとも水と顔料を含むインクにおいて、インク中に含まれるリチウム、ナトリウム、およびカリウムの量をそれぞれ500ppm以下とすることにより、これらの物

質のイオンが粒子表面に吸着して表面電荷を中和することを抑え、顔料粒子同士の静電気反発力を弱めて粒子の凝集が起こることを防止できるため、顔料の分散安定性及び保存安定性に優れた水性記録インクを得ることができる。

【0039】また、インクに熱エネルギーを付与してインクを蒸発させ、その際に生じる圧力でインク滴を飛翔させるインクジェット記録方法の場合、インク加熱によってインクに含まれる不純物が固化して析出し、ノズル部分に堆積して目詰まりを引き起こすため、インク中の不純物量が厳しく制限されている（特開平1-204980、珪素・マグネシウム・カルシウムが5ppm以下）。しかし本発明の実施例のように、圧電素子の発する圧力をインク滴の飛翔に利用する記録方法の場合は、インクの加熱に伴う析出物が生じない。したがって、熱エネルギーによるインクジェット記録に適さないインクも、本発明の実施例に準じた記録方法では使用可能になる。